

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2) 昭59-30743

⑤ Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和59年(1984) 7月28日

C 08 L 67/02  
 C 09 D 3/66  
 // B 29 F 3/10  
 H 01 B 3/42  
 (C 08 L 67/02  
 23/00  
 35/00)

6911-4 J  
 6516-4 J  
 7048-4 F  
 8222-5 E

発明の数 1

6609-4 J  
 7142-4 J

(全 6 頁)

1

2

## ⑭ 樹脂被覆金属

審 判 昭58-6645  
 ⑮ 特 願 昭49-91962  
 ⑯ 出 願 昭49(1974) 8月13日  
 ⑰ 公 開 昭51-20253  
 ⑱ 昭51(1976) 2月18日  
 ⑲ 発 明 者 岡 阪 秀 真  
 名古屋市南区四条町 1-40  
 ⑲ 発 明 者 中 村 清 一  
 知立市昭和 7-1  
 ⑲ 発 明 者 山 本 善 行  
 名古屋市瑞穂区八勝通り 2-33-1  
 ⑲ 発 明 者 森 川 正 信  
 名古屋市昭和区紅梅町 3-6-2  
 ⑲ 出 願 人 東 レ 株 式 有 限 公 司  
 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番地

## ⑳ 参考文献

特 公 昭45-26225 (JP, B1)

## ㉑ 特許請求の範囲

1 少なくとも 60 モル % のテレフタル酸を含むジカルボン酸成分と少なくとも 60 モル % の 1, 25  
 4-ブタンジオールを含むジオール成分とからなる熱可塑性ポリエステルおよび 1-3 価の金属のイオンを含む  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸のイオン性塩と  $\alpha$ -オレフィンとのイオン性共重合体の混合物であつて該 1-3 価の金属イオンを含む  $\alpha$ , 30  
 $\beta$ -不飽和カルボン酸のイオン性塩と  $\alpha$ -オレフィンとのイオン性共重合体の含有量が混合物の全重量に基づき 3-40 重量 % である樹脂組成物を被覆してなる樹脂被覆金属。

## 発明の詳細な説明

本発明は樹脂組成物を被覆してなる樹脂被覆金

属に関するものである。

さらに詳しくはポリブチレンテレフタレートを主成分とする熱可塑性ポリエステルとイオン性共重合体の混合物からなる樹脂組成物を被覆してなる剥離強度ならびに耐熱水処理性、深絞り性および耐蝕性の優れた樹脂被覆金属に関するものである。

従来、金属材料に対し発錆、腐蝕防止性や電気絶縁性などを付与するために、該金属表面を樹脂で被覆することが広く行なわれている。かかる技術に使用される被覆用樹脂としては主としてエポキシ系、フェノール系、ポリエステル系などの熱硬化性樹脂やポリアミド系、ポリエステル系、アクリル酸系などの熱可塑性樹脂が挙げられ、これらの樹脂を溶剤に溶かした溶液を金属材料に塗布し、その後加熱などの方法で溶剤を除去して金属表面に被膜を形成させる方法が一般的に用いられている。しかし、この方法は多くの工程を必要とし生産性が低いことと、人体に好ましくない影響を与える有機溶剤を大量に取扱う必要があることなどの欠点を有しているため、最近では熱可塑性樹脂を金属表面に溶剤を用いず熱接着し金属を被覆した樹脂被覆金属がしだいに広く用いられるようになってきている。

ポリエステル系熱可塑性樹脂は一般に機械的強度、耐熱性、耐摩耗性、電気絶縁性などが優れていることが知られているが、ポリブチレンテレフタレートはポリエチレンテレフタレートなどと比較して金属に熱接着する際、高速度で処理するのに適した熔融粘度特性を保持していること、また結晶化しやすいため熱接着後ただちに高い接着強さを示すことなど熱接着材料として特に優れた性質を保持している反面、ポリブチレンテレフタレートで被覆した金属材料は熱水あるいは蒸気で処理すると被膜が剥離したり、被覆が容易に損傷

する欠点がある。このため、ポリブチレンテレフタレートで被覆した例えば金属容器を殺菌などの目的で蒸熱処理すると被膜が剝離して内容物と金属面とが直接接触し、発錆、腐食などによつて内容物の変質をきたす結果になる可能性がある。

本発明者らはポリブチレンテレフタレートを被覆してなる被覆金属の上記欠点を改善し、耐熱水性の優れたポリエステル系樹脂組成物を被覆してなる樹脂被覆金属を得るべく鋭意検討した結果、ポリブチレンテレフタレートに適量のイオン性共重合体を配合してなる樹脂組成物を被覆することにより、上記欠点の改良された樹脂被覆金属が得られることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は少なくとも60モル%のテレフタル酸を含むジカルボン酸成分と少なくとも6.0モル%の1,4-ブタンジオールを含むジオール成分とからなる熱可塑性ポリエステルおよび1~3価の金属イオンを含む $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸のイオン性塩と $\alpha$ -オレフィンとのイオン性共重合体の混合物であつて、該1~2価の金属イオンを含む $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸塩と $\alpha$ -オレフィンとのイオン共重合体の含有量が混合物の全重量に基づき3~40重量%であることを特徴とする樹脂組成物を被覆してなる樹脂被覆金属を提供するものである。

本発明で使用する熱可塑性ポリエステルとはポリブチレンテレフタレートまたはポリブチレンテレフタレートを主体とする共重合ポリエステルであるが、ポリエステル中のテレフタル酸および1,4-ブタンジオールの含量が各々60モル%以下では熱接着の際の樹脂の熔融粘度特性および結晶化特性が変化し、被覆後の被膜の強度が著しく低下するため好ましくない。使用し得るテレフタル酸の残部のジカルボン酸成分としてはアゼライン酸、セバシン酸、アジピン酸、ドデカンジカルボン酸などの炭素数2~20の脂肪族ジカルボン酸またはイソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸またはシクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸の単独または混合物が挙げられる。使用し得る1,4-ブタンジオールの残部のジオール成分としてはエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,6-ヘキサジオール、1,10-デカンジオール、1,

4-シクロヘキサンジオール、 $\alpha$ -エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオールなどの脂肪族グリコール、脂環式グリコールの単独または混合物などが挙げられる。

5 また、熱可塑性ポリエステルの重合度は樹脂のオルトクロロフェノール0.5%溶液を25℃で測定した際の相対粘度が1.2以上であれば特に制限はない。

本発明においてポリエステルの配合する1~3価の金属イオンを含む $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸のイオン性塩と $\alpha$ -オレフィンのイオン性共重合体としてはエチレンとアクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸との共重合体あるいはエチレンとマレイン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸との共重合体のカルボキシル基の一部または全部がナトリウム、亜鉛、アルミニウムなどの1~3価の金属で部分的に中和された重合体などが挙げられ、これらのイオン性共重合体のオレフィン含有量が60モル%以上のものが望ましい。

本発明に用いる熱可塑性ポリエステルとイオン性共重合体からなる樹脂組成物を得る方法については特に制限はなく、例えばペレット状あるいは粉末状の熱可塑性ポリエステルとイオン性共重合体の混合物を押出機を用いて熔融混合する方法、あるいはポリエステルの低重合体または重合を完結する直前にイオン性共重合体を反応系に添加して、ポリエステルの重合を完結しながら混合物を得る方法などが挙げられる。また得られた混合物を減圧下または不活性ガス雰囲気下で加熱処理することも可能である。

本発明の樹脂被覆金属に用いる金属とは板状、線状、塊状の表面にメッキなどの処理をしていない鋼材あるいは錫、亜鉛などのメッキをした鋼材、アルミ、銅などの非鉄金属などが挙げられるが、金属の材質、形状に特に制限はない。また被覆方法にも特に制限はなく、例えば板状の金属を被覆する場合には樹脂組成物を所望の厚さのフィルム状に前もつて成形し、フィルム、金属板のいずれか一方または両方を加熱して圧着する方法、または本発明の樹脂組成物を製膜機を用いてフィルム化し、このフィルムがまだ冷却固化されず、熔融状態で直接金属板に供給して接着する方法などで被覆することも可能である。また線状の金属を被

覆する場合は通常の電線被覆装置を用いることが可能である。また、樹脂組成物を粉末化し静電塗装または流割浸漬などの方法で金属を被覆することも可能である。

上記各種の方法を用いて作った本発明の樹脂被覆金属は高い剝離強度と優れた耐熱性、深絞り性、耐蝕性を示し、缶などの金属容器、機械、建築物船舶などの内装あるいは外装材料、電線などとして優れた性能を示す。

以下、本発明を実施例で説明する。

#### 実施例 1

相対粘度 1.41 のポリブチレンテレフタレートとイオン性共重合体（三井ポリケミカル㈱製“サーリン”-1653（イオンタイプZn））とを第1表に示した各種の混合割合になるように240～250℃に設定した60mmφの押出機を用いて各各溶解混合し、ペレット状物を得た。この混合物※

※ペレットをフィルム用ダイスをそなえた45mmφの押出機を用い、厚さ30μのフィルムに成形し、得られた各フィルムを240～250℃に予熱した。鋼板（U.S.G #30.）の試験片に2kg/cm<sup>2</sup>で5秒間圧着して樹脂被覆金属板を作成した。

上記各被覆金属板をテンシロンメータを用い、JIS-K 6854の方法にしたがつて剝離速度20mm/minの条件で被覆層の剝離強度を測定した。また、上記各試料をオートクレーブ中で110℃の熱水に30分間浸漬して熱処理を行ない、冷却後上記と同じ方法で剝離強度を測定した。また成形加工品の耐蝕性を評価するため、熱水処理した樹脂被覆金属板を密着折曲げ加工し、エツジ部をテープシールしたのち塩水噴霧テスト（JIS-Z-2371に準ずる）を480時間行ない折曲げ部分の発錆程度を評価した。

各々の測定結果を第1表に示す。

第 1 表

実験No	被 覆 樹 脂 組 成		剝離強度 (kg/cm)		耐 蝕 性 (折曲げ部分)
	ポリブチレンテレフタレート (重量%)	イオン性共重合体 (重量%)	熱処理前	110℃, 30分 熱 水 処 理 後	
1	100	0	2.5	0.1<	発錆し、フィルム剝離
2	97	3	2.5	0.5	発 錆 な し
3	80	20	2.4	1.2	〃
4	60	40	2.3	1.1	〃
5	50	50	1.7	0.3	発錆あり、フィルムが部分剝離
6	40	60	1.4	0.2	発錆し、フィルム剝離

第1表の結果から明らかなように、イオン性共重合体の配合量が3～40重量%の範囲である本発明の被覆金属板No2～4は、熱水処理後の剝離強度は向上し、耐蝕性が良好であった。

#### 比較例 1

相対粘度 1.45 のポリエチレンテレフタレートと実施例1と同じイオン性共重合体とを270～280℃の温度で溶解混合ならびにフィルム化し金属板に270～280℃で熱接着して実施例1と同様の試験を行なった。結果を第2表に示す。

第 2 表

実験No	樹 脂 組 成		剝離強度 (kg/cm)		耐 蝕 性 (折曲げ部分)
	ポリエチレンテレフタレート (重量%)	イオン性共重合体 (重量%)	熱処理前	110℃, 30分 熱 水 処 理 後	
7	100	0	1.5	0.1<	発錆し、フィルム剝離
8	80	20	1.3	0.1	〃

実験No	樹脂組成		剝離強度 (kg/cm)		耐 蝕 性 (折曲げ部分)
	ポリエチレンテレフタレート (重量%)	イオン性共重合体 (重量%)	熱処理前	110℃, 30分 熱水処理後	
9	60	40	1.2	0.1<	発錆し、フィルム剝離
10	50	50	0.9	0.1<	"

第2表の結果から明らかなように、ポリエチレンテレフタレートにイオン性共重合体を混合した被覆金属板はポリブチレンテレフタレートの場合のような耐熱水処理性の向上効果はほとんど見られない。また耐蝕性を調べたところ、発錆が起り、フィルムが剝離してしまった。

#### 実施例 2

イソフタル酸を第3表に示した酸成分に対する各種の割合で共重合したポリブチレンテレフタ

※レート (相対粘度 1.4 ~ 1.43) 80 重量部と、イオン性共重合体 (三井ポリケミカル特製 "サーリン" 1650 (イオンタイプ Zn) 20 重量%とを熔融混合し、実施例1と同様の方法でフィルム化ならびに金属被覆を行ない、被覆金属板を作った。被覆の剝離強度および90℃、60分の耐熱水処理性の測定を行ない、さらに熱処理後の被覆の外観を観察し耐蝕性を調べた。

結果を第3表に示す。

第 3 表

実験No	ポリエステル中のイソフタル酸含量	剝離強度 (kg/cm)		熱水処理後の外観	耐 蝕 性 (折曲げ部分)
		熱処理前	熱水処理後		
11	0	2.4	0.8	良 好	発 錆 な し
12	10	2.7	1.1	"	"
13	20	3.3	1.2	"	"
14	30	2.9	1.2	"	"
15	40	2.6	0.7	やや不良*	"
16	50	2.1	0.5	不 良*	点状の錆が発生し、 局部剝離あり

\* : 被膜が軟化して表面にしわ状模様が生じた。

第3表の結果から明らかなように、本発明の11~15は良好な耐熱水性、耐蝕性を示した。一方、ポリエステル中のテレフタル酸含量が60モル%以下の本発明の範囲外の16は、耐熱水性ならびに被覆物の外観が低下し、耐蝕性が劣ることがわかった。

#### 実施例 3

エチレングリコールを第4表に示した酸成分に対する各種の割合で共重合したポリブチレンテレ

フタレート (相対粘度 1.35 ~ 1.37) 80 重量%とイオン性共重合体 (三井ポリケミカル特製 "サーリン" 1605 (イオンタイプ Na) 20 重量%とを熔融混合し、実施例1と同様の方法でフィルム化ならびに金属被覆を行ない、得られた被覆金属板の被膜の剝離強度および90℃、60分間の耐熱水処理性、耐蝕性の測定を行なった。

結果を第4表に示す。

第 4 表

実験№	ポリエステル中のエチレングリコール含量	剝離強度 (kg/cm)		耐 蝕 性 (折曲げ部分)
		熱 処 理 前	熱水処理後	
17	0	2.4	0.8	発 錆 な し
18	13	2.3	0.8	"
19	25	2.0	0.6	"
20	42	1.8	0.5	"
21	57	1.5	0.2	発錆し、フィルム剝離

第4表の結果から明かなように、本発明の№17～19の被覆金属板は良好な耐熱水性、耐蝕性を示す。一方、エチレングリコールの含量40モル%以上の本発明の範囲外の被覆金属板№20、1521は、熱処理前、熱処理後のいずれの剝離強度も著しく低く、また、耐蝕性も不十分であつた。

#### 実施例 4

イオン性共重合体(三井ポリケミカル㈱)“サーリン”AD-8102)20重量部とジオール成分が1,4-ブタンジオール73モル%、1,6-ヘキサンジオール27モル%で酸成分がテレフタル酸であるポリエステル80重量部とを実施例1と同様の方法で熔融混練してペレット化した。このペレットで30mmφの押出機およびクロスヘツドダイ方式の電線被覆装置を用い、銅を主成分とする金属線を被覆した結果、金属線との密着性ならびに耐熱水性の優れた被覆電線が得られた。

#### 実施例 5

第5表に示したように実施例1～3、比較例1で使用した各被覆樹脂組成物を用い、これを熔融押出して厚さ30μのフィルムを作つた。得られた各フィルムを厚さ0.4mmのクロメート処理した亜鉛メッキ鋼板に熱圧着して被覆金属板を作り、口径50mmφのカップ絞り成形金型を使い、被覆層が内側になるようにして絞り比(高さ(H)/内径(D))=0.80の深絞り成形テストを行なつた。

更に成形したカップを110℃、30分の熱水処理を行ない耐熱水性を評価し、第5表に示した。本発明の樹脂被覆金属板№22～26は深絞り性に優れ、かつその成形品の耐熱水性も良好であつた。一方、本発明の範囲外である樹脂被覆金属板№27～31は深絞り性に劣り、成形品を熱水処理するとフィルム剝離を生じてしまつた。

第 5 表

実 験 No	樹 脂 組 成 (重量%)					深 絞 り 性	カッパの熱水処理後の外觀 (耐熱水性)
	実験No	ポリブチレンテレフタレート	ポリブチレンテレフタレート・イソフタレート	ポリエチレンテレフタレート	イオン性 共重合体		
実 施 例	22	3	80			良 好	良 好
	23	4	60			"	"
	24	13		80 (イソフタル酸 20モル%)		"	"
	25	14		80 (イソフタル酸 30モル%)		"	"
	26	18	80 (エチレンジグリコール 13モル%)			"	"
比 較 例	27	1	100			不 良 <sup>*1</sup>	カッパ上部がフィルム剥離
	28	6	40			不 良 <sup>*2</sup>	側面部～上部がフィルム剥離
	29	8			80	不 良 <sup>*1</sup>	カッパ上部がフィルム剥離
	30	16		80 (イソフタル酸 50モル%)		不 良 <sup>*2</sup>	側面部～上部がフィルム剥離
	31	21	80 (エチレンジグリコール 57モル%)			不 良 <sup>*2</sup>	"

\* 1 カッパの上部エッジ部のフィルムが部分的に剥離する。

\* 2 カッパの側面部～上部にかけてフィルムが部分的に剥離が生じる。

公告特許番号

59-30743

昭和49年特許願第91962号(特公昭59-30743号、昭58-6645号、昭59.7.28発行の特許公報3(3)-4.8〔401〕号掲載)については特許法第64条の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。

特許第1284275号

Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号
C 08 L 67/02		8118-4J
C 09 D 3/66		6516-4J
///B 29 C 47/02		6655-4F
H 01 B 3/42		8222-5E
(C 08 L 67/02		8118-4J
23/00		6609-4J
35/00)		7142-4J

## 記

## 1 6頁第5表の次に「比較例 2

本願実施例1のイオン性共重合体の代りに、エチレン-アクリル酸共重合体〔ダウ・ケミカル社製“EAAコポリマ”EAA435(アクリル酸含量3.5%)〕を用い、実験№3,4に準じて樹脂被覆板を作成し、剥離強度、耐蝕性および実施例5に準じて深絞り性、カップの熱水処理後の外観を評価し、第6表に示した。

第6表から明らかなように、エチレン-アクリル酸共重合体を使用したものは剥離強度、耐蝕性、深絞り性、成形品の耐熱水性が本願使用のイオン性共重合体に比べて著しく劣ることがわかる。

第 6 表

項 目 \ 実験№	3 2	3 3
樹脂組成(重量%) ポリブチレンテレフタレート EAA435	8 0 2 0	6 0 4 0
剥離強度 熱処理前 110℃30分熱処理後	0.5 0.1	0.3 0.1未満
耐蝕性	発錆しフィルム剥離	同左
深絞り性	不良 *1	同左
カップの熱水処理後の外観 (耐熱水性)	側面部～上部がフィルム剥離	同左

\* 1 カップの上部エッジ部のフィルムが部分的に剥離する。」を加入する。